

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-097548

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

C09D183/05

C08G 77/18

(21)Application number : 05-244052

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1993

(72)Inventor : SAKAMOTO YOSHIKANE  
HAGIWARA YOSHIO  
TANAKA HATSUYUKI  
NAKAYAMA TOSHIMASA

## (54) COATING LIQUID FOR FORMING SILICON OXIDE COATING FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating liquid having high adhesiveness, denseness and insulation property, free from cracks and useful as an interlaminar insulation film for semiconductor, etc., by dissolving a trialkoxysilane and tetraalkoxysilane, etc., in an organic solvent and hydrolyzing with an acid catalyst.

CONSTITUTION: This coating liquid free from generation of crack even in the form of a thick film, having excellent adhesiveness, denseness, storage stability and insulation property and useful as an interlaminar insulation film for semiconductor element, liquid crystal display element, etc., can be produced by dissolving (A) at least one kind of compound expressed by the formula I (R1 to R3 are 1-4C alkyl or phenyl;  $0 \leq a \leq 3$ ;  $0 \leq b \leq 3$ ;  $0 \leq c \leq 3$ ;  $a+b+c=3$ ) and (B) at least one kind of compound expressed by the formula II (R4 to R7 are 1-4C alkyl or phenyl;  $0 \leq d \leq 4$ ;  $0 \leq e \leq 4$ ;  $0 \leq f \leq 4$ ;  $0 \leq g \leq 4$ ;  $d+e+f+g=4$ ) (e.g. tetraethoxysilane) in (C) an organic solvent (e.g. ethylene glycol dimethyl ether) and hydrolyzing the compounds in the presence of an acid catalyst (e.g. concentrated nitric acid).

1) S: (OR<sup>1</sup>) a (OR<sup>2</sup>) b (OR<sup>3</sup>) c

S: (OR<sup>4</sup>) d (OR<sup>5</sup>) e (OR<sup>6</sup>) f (OR<sup>7</sup>) g

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2739902

[Date of registration] 23.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2739902号

(45) 発行日 平成10年(1998) 4月15日

(24) 登録日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 183/05  
183/02

識別記号

F I

C 0 9 D 183/05  
183/02

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-244052

(22) 出願日 平成5年(1993) 9月30日

(65) 公開番号 特開平7-97548

(43) 公開日 平成7年(1995) 4月11日

審査請求日 平成8年(1996) 1月26日

(73) 特許権者 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 坂本 好謙

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 萩原 嘉男

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 田中 初幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

審査官 宮坂 初男

(54) 【発明の名称】 酸化ケイ素系被膜形成用塗布液

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式

$\text{H Si (OR}^1\text{) a (OR}^2\text{) b (OR}^3\text{) c}$

(式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基、a、b及びcは、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ であって、かつ $a+b+c=3$ の条件を満たす整数である)で表わされる少なくとも1種の化合物、及び(B)一般式

$\text{Si (OR}^4\text{) d (OR}^5\text{) e (OR}^6\text{) f (OR}^7\text{) g}$

(式中の $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基、d、e、f及びgは、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0 \leq f \leq 4$ 、 $0 \leq g \leq 4$ であって、かつ $d+e+f+g=4$ の条件を満たす整数である)で表わされる少なくとも1種の化合物を有機溶剤に溶かし、酸触媒の存在下に加水分解し、かつアルコール

2

含有量を15重量%以下に調整した溶液から成る酸化ケイ素系被膜形成用塗布液。

【請求項2】 (A)成分と(B)成分の配合割合がモル比で1:9~9:1である請求項1記載の酸化ケイ素系被膜形成用塗布液。

【請求項3】 有機溶剤がアルキレングリコールジアルキルエーテルである請求項1又は2記載の酸化ケイ素系被膜形成用塗布液。

【請求項4】 アルキレングリコールジアルキルエーテルがエチレングリコールジメチルエーテルである請求項3記載の酸化ケイ素系被膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な酸化ケイ素系被膜形成用塗布液、さらに詳しくは、本発明は、厚膜でもク

ラックが発生せず、かつ密着性、均質性、緻密性及び絶縁性に優れる無機系の酸化ケイ素系被膜を、半導体基板、ガラス板、金属板、セラミックス板などの基板上に形成することができ、半導体素子や液晶表示素子などにおける層間絶縁膜、平坦化膜、保護膜の形成や、多層レジスト法用積層材及び位相シフト材などとして好適に用いられる保存安定性に優れた酸化ケイ素系被膜形成用塗布液に関するものである。

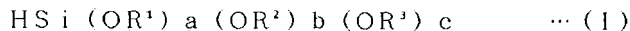
【0002】

【従来の技術】近年、超LSI製造技術の発展に伴って、高累積化、高速化、多機能化のための多層配線技術に関する高度の要求がなされるようになってきた。例えば、半導体デバイスの製造においては、基板上に配線パターンや絶縁膜を形成することが必要であるが、この際、基板上にしばしば段差を生じ、このような段差をもつ基板上にさらに配線パターンなどを形成しようとする、段差により微細配線パターンの正確な形成が妨げられるため、段差をなくす平坦化処理が不可欠となっている。

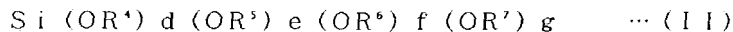
【0003】従来、このような基板上の段差をなくす平坦化処理技術としては、スピニング法（SOG法）が一般に実用化されている。このSOG法として、アルコールを主体とする有機溶媒中にテトラアルコキシランを溶解して調製した塗布液を段差を有する基板表面に塗布し、段差の凹部を埋め、かつ全面を覆うべく塗布したのち、熱処理により酸化ケイ素系被膜を形成させて平坦化する方法がある。

【0004】しかしながら、この方法は、テトラアルコキシランを用いているため、得られる被膜が完全な無機質の被膜となって特性の信頼性が高いものの、塗布液の粘性が不足するので、1回の塗布操作でせいぜい0.4μmの厚さの被膜が得られるにすぎず、表面の段差を平坦化するのに十分な膜厚とならないし、また十分な膜厚とするには、塗布操作を多数回繰り返す必要があるが、そうすると得られる被膜はクラックが生じたり、基板との密着性が不十分であるという欠点がある。

【0005】このような欠点を解決したのとして、本\*



（式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ であって、かつ $a+b+c \leq 3$ ）



（式中の $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 及び $g$ は、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0 \leq f \leq 4$ 、 $0 \leq g \leq 4$ であって、かつ $d+e+f+g=4$ の条件を満たす整数である）で表わされる少なくとも1種の化合物を有機溶剤に溶かし、酸触媒の存在下に加水分解し、かつアルコール含有量を15重量%以下に調整した溶液から成る酸化ケイ素系被膜形成用塗布液を提供するものである。

\*出願人は、先にアルキル基を一部導入したアルコキシランを用いた酸化ケイ素系被膜形成用塗布液を提案した（特開昭63-241076号公報）。このものはテトラアルコキシランにモノアルキルトリアルコキシランやジアルキルジアルコキシランを組み合わせ得られたものであって、加水分解後にまだ有機基が残存するために、適度の粘性を有し、1回の塗布操作で1μm又はそれ以上の厚膜を付与するとともに、前者のテトラアルコキシランから得られる塗布液を用いる場合に比べて、塗布、焼成により得られた被膜にクラックが発生しにくくなる。

【0006】しかしながら、このようなアルキル基を有するアルコキシランを用いる方法では、導入されたアルキル基が、のちの酸素プラズマ処理中に損傷を受けやすく、膜減りやクラックが発生するという新たな問題を生じ、またこの酸素プラズマ処理によるクラックを防止しようとするエッチバック工程が必要となり、製造プロセスが増えるためにスループットが悪くなるのを免れない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術が有する欠点を克服し、厚膜でも平坦化性に優れ、塗布、焼成後被膜としたときにクラックが発生することがなく、また酸素プラズマ処理後も膜減りがなく、クラックが発生することがない、密着性、均質性、緻密性及び絶縁性に優れる被膜を形成することができ、半導体素子や液晶表示素子などにおける層間絶縁膜、平坦化膜、保護膜などの形成に好適に用いられる保存安定性に優れた酸化ケイ素系被膜形成用塗布液を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する塗布液を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、2種類のシラン化合物の加水分解液から成る塗布液により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A)一般式(I)



※=3の条件を満たす整数である）で表わされる少なくとも1種の化合物、及び(B)一般式(II)



【0010】この一般式(I)の(A)成分としては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシジプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、モノエトキシジフェニルオキシシラン、ブトキシエ

トキシプロボキシシラン、ジメトキシモノプロボキシシラン、ジエトキシモノプロボキシシラン、ブトキシプロボキシフェニルオキシシラン、モノブトキシジフェニルオキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、ジメトキシモノフェニルオキシシラン、ジエトキシモノフェニルオキシシランなどが挙げられる。これらの中で実用上好ましいのは、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロボキシシラン、トリブトキシシラン、トリフェニルオキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0011】また、一般式(11)の(B)成分としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、モノメトキシトリエトキシシラン、モノメトキシトリプロボキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、モノメトキシジエトキシモノプロボキシシラン、モノメトキシジエトキシモノブトキシシラン、モノエトキシトリメトキシシラン、モノエトキシトリプロボキシシラン、モノエトキシトリブトキシシラン、モノエトキシトリフェニルオキシシラン、モノエトキシジメトキシモノプロボキシシラン、モノエトキシジメトキシモノブトキシシラン、モノエトキシジプロボキシモノブトキシシラン、モノプロボキシトリメトキシシラン、モノプロボキシトリエトキシシラン、モノブトキシトリメトキシシラン、モノブトキシトリエトキシシラン、モノフェニルオキシトリエトキシシラン、モノフェニルオキシトリブトキシシランなどが挙げられる。これらの中で実用上好ましいのは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェニルオキシシランであり、中でも特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

【0012】この(A)成分と(B)成分との配合割合は、モル比で、1:9~9:1、好ましくは1:4~2:1の範囲で選ばれる。この範囲を逸脱するとクラックが発生しやすくなり、また保存安定性が低下する。

【0013】本発明において、前記(A)成分と(B)成分を溶解するために用いられる有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエ

ーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルのような多価アルコールのモノエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトンのようなケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルのような多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類などが挙げられる。これらの中で多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類が好適である。

【0014】これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、前記(A)成分と(B)成分のシラン化合物の合計1モル当り、10~30モルの範囲とするのが好ましい。

【0015】本発明においては、このようにして調製された(A)成分と(B)成分の溶液は、これに水を加え酸触媒の存在下加水分解される。この酸触媒としては、従来慣用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸のような有機カルボン酸などが挙げられる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸のような鉱酸などが挙げられ、特に硝酸、リン酸が好ましい。

【0016】水の添加量は、(A)成分と(B)成分のシラン化合物の合計1モル当り、1.5~4.0モルの範囲とするのが好ましい。酸触媒は水を加えたのち加えてもよいし、水と混合して酸水溶液として加えてもよい。酸触媒の使用量は、上記加水分解系中のその濃度が300~800ppm、特に400~600ppmの範囲になるように調製される。加水分解反応は、通常5~100時間程度で完了する。反応時間を短縮させるには、80℃を超えない加熱温度で上記シラン化合物の混合物を含む有機溶媒に水と酸触媒を滴下するのがよい。

【0017】このようにして調製された塗布液は、このままでも使用できるが、塗布液中の固形分濃度(近似的には塗布液中のSiO<sub>2</sub>換算濃度)の調整のため、希釈溶媒で希釈してから使用してもよい。この希釈溶媒としては、前記した有機溶媒を用いるのが好ましい。特に有利な塗布液は、それに含有されるケイ素化合物が水素原子を有するものであって、その調製には、溶媒として用いたアルコールあるいは(A)成分と(B)成分の加水

10

20

30

40

50

分解反応により生成するアルコールの量を、塗布液全量  
 当たり、15重量%以下とすることが重要であり、過剰の  
 場合には減圧蒸留で余分のアルコールを除去する必要が  
 ある。この減圧蒸留は、真空度30~300mmHg、  
 好ましくは50~200mmHg、温度20~50℃で  
 2~6時間行うのが好ましい。このアルコール量が15  
 重量%を超えて残存していると、H-Si基とアルコー  
 ルが反応して、RO-Si基を生成しやすいため、塗布  
 液がゲル化を生じやすくなり、保存安定性が悪くなっ  
 たり、1μm程度の厚膜としたときにクラックが発生す  
 る。したがって、アルコール分を少なくする上でも、前  
 記有機溶剤としては、多価アルコールの水酸基をすべて  
 エーテル化した多価アルコールエーテル類が好ましい。

【0018】この好適な塗布液を用いて得られる被膜に  
 ついては、その構造中に水素原子が残存しやすいので、  
 1μm程度の厚膜としてもクラックが発生しにくく、ま  
 たアルキル基が存在しないため酸素プラズマ処理によ  
 っても膜減りやクラックが起こりにくいので、エッチバ  
 ック工程を要しなくとも平坦化できる。

【0019】本発明の塗布液は、固体表面上に塗布し、  
 室温で長期間放置しても酸化ケイ素系被膜を形成する  
 が、該塗布液を固体表面上に塗布し、乾燥させて塗膜を  
 形成させたのち、空気中にて350℃以上の温度範囲で  
 焼成することにより、優れた物性を有する酸化ケイ素  
 系被膜が形成される。さらに、この焼成において水蒸気  
 を付与することにより、SiO結合が進行し、より物性の  
 優れた酸化ケイ素系被膜が形成される。このようにして  
 形成された酸化ケイ素系被膜は、厚膜にしてもクラック  
 が発生せず、かつ密着性、均質性、緻密性及び絶縁性  
 に優れている。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の酸化ケイ素系被膜形成用塗布液  
 は、保存安定性に優れるとともに、厚膜でもクラックが  
 発生せず、かつ密着性、均質性、緻密性及び絶縁性に  
 優れた酸化ケイ素系被膜を形成することができ、半導体素  
 子や液晶表示素子などにおける層間絶縁膜、平坦化膜、  
 保護膜の形成や多層レジスト法用積層材として好適に用  
 いられる。また、形成される被膜が均質性に優れている  
 ため、光の散乱が抑制され、LSI用のマスク上に形成  
 する位相シフト材としても有用である。

#### 【0021】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説  
 明する。

#### 【0022】製造例1

トリエトキシシラン164g(1モル)とテトラエトキ  
 シラン208g(1モル)を混合し、エチレングリコ  
 ールジメチルエーテル1932g(21.4モル)を加  
 えかき混ぜた。次いで、純水90g(5モル)と濃硝酸  
 400μlを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら  
 滴下したのち、約6時間かきませ、その後室温で3日間

静置させて溶液を得た。この溶液を150mmHg、4  
 0℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度12重量%、アル  
 コール濃度10重量%の塗布液を調製した。

#### 【0023】製造例2

トリエトキシシラン164g(1モル)とテトラメトキ  
 シラン152g(1モル)を混合し、エチレングリコ  
 ールジエチルエーテル1876g(15.9モル)を加  
 えかき混ぜた。次いで、純水90g(5モル)と濃硝酸  
 320μlを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら  
 滴下したのち、約6時間かきませ、その後室温で3日間  
 静置させて溶液を得た。この溶液を150mmHg、4  
 0℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度12重量%、アル  
 コール濃度10重量%の塗布液を調製した。

#### 【0024】製造例3

トリエトキシシラン656g(4モル)とテトラエトキ  
 シラン208g(1モル)を混合し、プロピレングリ  
 コールジメチルエーテル2770g(26.6モル)を加  
 えかき混ぜた。次いで、純水108g(6モル)と濃  
 硝酸800μlを混合したものを、ゆっくりかき混ぜな  
 がら滴下したのち、約6時間かきませ、その後室温で2  
 日間静置させて溶液を得た。この溶液を150mmH  
 g、40℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度12重量  
 %、アルコール濃度5重量%の塗布液を調製した。

#### 【0025】製造例4

トリエトキシシラン164g(1モル)とテトラエトキ  
 シラン208g(1モル)を混合し、エチレングリコ  
 ールジメチルエーテル1038g(11.5モル)を加  
 えかき混ぜた。次いで、純水90g(5モル)と濃硝酸  
 600μlを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら  
 滴下したのち、約6時間かきませ、その後室温で3日間  
 静置させて塗布液を調製した。この塗布液の固形分濃度  
 は8重量%、アルコール濃度は21重量%であった。

#### 【0026】製造例5

テトラエトキシシラン208g(1モル)にエタノール  
 219gを加え、次いで純水72g(4モル)、濃硝酸  
 200μlを滴下させたのち、約6時間かきませ、その  
 後室温で10日間静置させて得られる溶液を塗布液とし  
 た。なお、この塗布液の固形分濃度は12重量%であ  
 った。

#### 【0027】製造例6

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテ  
 トラメトキシシラン152g(1モル)を混合し、イソ  
 プロピルアルコール600gを加え、次いで純水126  
 g(7モル)と濃硝酸53μlをゆっくり滴下させたの  
 ち、約6時間かきませ、その後室温で5日間静置させて  
 得られる溶液を塗布液とした。なお、この塗布液の固形  
 分濃度は12重量%であった。

#### 【0028】実施例1~4、比較例1

表1に示す各製造例で調製した塗布液を、4インチシリ  
 コンウエハー上にアルミニウムの1.0μmの段差パタ

ーンを有する基板に、スピナーにより3000rpmで30秒間塗布し、次いで窒素雰囲気中にて450℃で30分間熱処理し得られる被膜の平坦化性、段差パターン内部の膜厚、段差パターン内部のクラックの有無をSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察により評価した。

また、各製造例で調製した塗布液の保存安定性として、\*

	塗布溶液	膜厚 (μm)	平坦化性	クラックの有無	保存安定性
実施例1	製造例1	1.0	良好	無し	1カ月
実施例2	製造例2	1.0	良好	無し	1カ月
実施例3	製造例3	1.0	良好	無し	3週間
実施例4	製造例4	1.0	良好	無し	2週間
比較例1	製造例5	1.0	良好	有り	2カ月

#### 【0030】比較例2

トリエトキシシラン164g（1モル）をエチレングリコールジエチルエーテル548g（6.1モル）を加えかきまぜた。次いで、純水54g（3モル）と濃硝酸320μlを混合したものを、ゆっくりかきまぜながら滴下したのち、約6時間かきまぜ、その後室温で3日間静置させて溶液を得た。この溶液を150mmHg、40℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度12重量%、アルコール濃度10重量%の塗布液を調製した。この塗布液を4インチシリコンウエハー上に塗布したところ、表面あれ（くもり）が発生し、また、この溶液はまもなくゲル化し、実用には供し得ないものであった。

〔（200℃で仮焼成後の膜厚－450℃で本焼成後の膜厚）／200℃で仮焼成後の膜厚〕×100

シュリンク率が小さいほどクラックが発生しにくいといえる。また、得られた酸化ケイ素系被膜の膜の緻密性を調べるために、本焼成後に0.1%フッ酸水溶液中に25℃で30分間浸せきさせ、ウエットエッチングレート調べた。ウエットエッチングレートが小さいほど緻密な膜が形成されているといえる。なお、シュリンク率A、ウエットエッチングレートについては、塗布仮焼成、本焼成の一連の処理1回の操作により得られた被膜について調べた。これらのクラック限界、シュリンク率A、ウエットエッチングレートの結果を表2に示す。

#### 【0032】比較例3

実施例及び比較例	クラック限界	シュリンク率A	ウエットエッチングレート
実施例5	1.3μm	6%	52Å/min
比較例3	1.8μm	7%	60Å/min
比較例4	0.5μm	11%	70Å/min

#### 【0035】実施例6

製造例1で調製した塗布液を4インチシリコンウエハー上にスピナーを用い3000rpmで20秒間塗布した。その後、ホットプレート上で80℃で1分間、続いて150℃に昇温し1分間、さらに200℃に昇温

\*室温で各塗布液を保存した場合にゲル化を生じるまでの期間を求めた。これらの平坦化性、膜厚、クラックの有無、保存安定性についての結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

#### ※【0031】実施例5

製造例1で調製した塗布液を4インチシリコンウエハー上にスピナーを用い3000rpmで20秒間塗布した。その後、ホットプレート上で80℃で1分間、続いて150℃に昇温し1分間、さらに200℃に昇温し1分間の仮焼成を行い、次いで窒素雰囲気中、450℃で30分間本焼成を行った。この塗布液の塗布、仮焼成、本焼成の一連の操作を数回繰り返して、クラックが発生する膜厚（クラック限界）を調べた。また、得られた酸化ケイ素系被膜のクラック発生の一つの要因である仮焼成から本焼成に至るまでの膜厚の収縮率（シュリンク率）Aを次式から算出した。

★塗布液を製造例6で調製した塗布液に代えた以外は実施例5と同様にして、クラック限界、シュリンク率A、ウエットエッチングレートについて調べた。これらの結果を表2に示す。

#### 【0033】比較例4

塗布液を製造例5で調製した塗布液に代えた以外は実施例5と同様にして、クラック限界、シュリンク率A、ウエットエッチングレートについて調べた。これらの結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

し1分間の仮焼成を行い、次いで窒素雰囲気中、450℃で30分間本焼成を行った。その後、プラズマ処理装置OPM-EM1000（東京応化工業社製）を用いて、圧力1.0Torr、処理時間60分間の条件で、酸素プラズマを照射した。酸素プラズマ照射前後の膜厚

の差より、酸素プラズマによる膜厚の収縮率（シュリンク率）Bを求めた。また、酸素プラズマ処理後の酸化ケイ素系被膜の緻密性を調べるために、酸素プラズマ照射前後に0.1%フッ酸水溶液中に25℃で30分間浸せきさせ、ウエットエッチングレート調べた。これらのシュリンク率B、ウエットエッチングレートの結果を表3に示す。

【0036】比較例5

塗布液を製造例6で調製した塗布液に代えた以外は実施\*

\* 例6と同様にして、シュリンク率B、ウエットエッチングレートについて調べた。これらの結果を表3に示す。

【0037】比較例6

塗布液を製造例5で調製した塗布液に代えた以外は実施例6と同様にして、シュリンク率B、ウエットエッチングレートについて調べた。これらの結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

実施例及び比較例	シュリンク率B	ウエットエッチングレート	
		(O <sub>2</sub> プラズマ処理前)	(O <sub>2</sub> プラズマ処理後)
実施例6	1.1%	52Å/min	45Å/min
比較例5	14.9%	60Å/min	膜はがれ
比較例6	0.3%	70Å/min	58Å/min